

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-148863  
(43)Date of publication of application : 22.05.2002

---

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 9/097

---

(21)Application number : 2000-342934 (71)Applicant : CANON INC  
(22)Date of filing : 10.11.2000 (72)Inventor : TAZAWA YAYOI

---

## (54) METHOD OF MANUFACTURING TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of manufacturing toners which is capable of spheroidizing the toners without being restricted by the kinds of resin components incorporated into the toners and without impairing the grain size distribution of toner mother particles.

**SOLUTION:** The method of manufacturing the toners containing at least a binder resin and coloring agents has 1) a process step of forming a dispersion system by dispersing the toner mother particles in water or aqueous solvent containing a dispersant; 2) a process step of absorbing a softening agent into the toner mother particles by feeding a liquid mixture composed of the softening agent and an organic solvent which is soluble in water or aqueous medium and dissolves the softening agent into the dispersion system and 3) a process step of removing the softening agent from the toner mother particles.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-148863

(P2002-148863A)

(43)公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
G 0 3 G 9/087  
9/097

識別記号

F I  
G 0 3 G 9/08

テマコード<sup>\*</sup>(参考)  
3 8 1 2 H 0 0 5  
3 4 4

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2000-342934(P2000-342934)

(22)出願日 平成12年11月10日 (2000.11.10)

(71)出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72)発明者 田澤 弥生  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(74)代理人 100096828  
弁理士 渡辺 敬介 (外1名)  
F ターム(参考) 2H005 AA05 AB03 AB04 AB09 DA01  
EA10

(54)【発明の名称】トナーの製造方法

(57)【要約】

【課題】トナーに含有される樹脂成分の種類によって限定されることなく、またトナー母粒子の粒度分布を損なうことなくトナーの球形化が可能なトナーの製造方法を提供することにある。

【解決手段】少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有しているトナーの製造方法であって、

- 1) 分散剤を含有する水または水系溶媒においてトナー母粒子を分散し、分散系を形成する工程
  - 2) 該分散系に、軟化剤と、水または水系溶媒に可溶性でかつ該軟化剤を溶解する有機性溶媒の混合液を投入することにより、該軟化剤を該トナー母粒子に吸収せしめる工程
  - 3) 該軟化剤を該トナー母粒子から除去する工程
- を有することを特徴とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有しているトナーの製造方法であって、

1) 分散剤を含有する水または水系溶媒においてトナー母粒子を分散し、分散系を形成する工程

2) 該分散系に、軟化剤と、水または水系溶媒に可溶性でかつ該軟化剤を溶解する有機性溶媒の混合液を投入することにより、該軟化剤を該トナー母粒子に吸収せしめる工程

3) 該軟化剤を該トナー母粒子から除去する工程を有することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項2】 該有機性溶媒がアルコールであることを特徴とする請求項1に記載のトナーの製造方法。

【請求項3】 トナー粒子の平均粒子径が0.5乃至30μmであることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナーの製造方法。

【請求項4】 室温における前記軟化剤の水に対する溶解度が $1 \times 10^{-6}$ 乃至10の範囲であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項5】 該トナー粒子が粉碎法によるトナー粒子であることを特徴とする請求項1乃至4にいずれかに記載トナーの製造方法。

【請求項6】 荷電制御剤の分散液もしくは溶液にトナーを浸漬することにより荷電制御剤をトナー中に導入する工程を含むことを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナーの製造方法。

【請求項7】 トナー母粒子から軟化剤を除去する工程が、該軟化剤は溶解するがトナーの結着樹脂は溶解しない溶媒中にトナーを投入することによってなり、かつ、該溶媒中に荷電制御剤が分散もしくは溶解されていることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真、静電印刷の如き画像形成方法における静電荷像を現像するためのトナー、及びトナージェット方式の画像形成方法におけるトナー像を形成するためのトナーを製造するトナーの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報などに種々の方法が提案されている。

【0003】 静電荷像を現像する方法としては、乾式現像法と湿式現像法がある。乾式現像法は、二成分現像剤を用いる方法と一成分現像剤を用いる方法に分けられる。乾式現像法に適用するトナーとしては、一般に主成分が結着樹脂、着色剤、及びワックス類を含有する微粒

2

子であり、通常その粒子径は8~30μmの範囲である。トナー粒子の製造方法としては、結着樹脂、染顔料及び/又は磁性体の如き着色剤、ワックス等を溶融混練し、混練物を冷却し、冷却された混練物を粉碎し、粉碎物を分級してトナー粒子を生成する方法がある。

【0004】 近年、高解像・高精細化の目的からトナーの小粒径化が進められるとともに、転写効率や流動性の向上の目的から球形のトナーが多く提案されている。例えば、特開昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い溶融混合物を空気中に霧化し球状トナーを得る方法があるが、小粒径化に問題がある。

10 特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報等に述べられている懸濁重合法を用いてトナー粒子を生成する方法や、水溶性極性重合開始剤の存在下で直接重合しトナー粒子を生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合法、又は単量体は可溶であるが得られる重合体が不溶である溶媒中でトナー粒子を生成する分散重合法等を用い、球形のトナーを製造することが可能であるが、これらの中合法はトナーに含有される結着樹脂はビニル系樹脂に限られる。

【0005】 また、特開平4-303849号公報や特開平8-211655号公報等にはポリエステル系樹脂の溶液へ水を添加していく逆相沈殿法を用いる方法が提案されているが、これらはトナーに含有される結着樹脂がポリエステル系樹脂に限定されたものであった。また樹脂成分を水と非混和性である有機溶媒で溶解し、これに顔料やその他の添加剤を溶解又は分散させた液体に水を滴下して球形トナーを得るものであるため、樹脂成分30 に対して大量の有機溶媒を使用し十分な流動性が得られない球形のトナーが得られないといった問題があった。

【0006】 特開平8-248680号公報には、樹脂成分を水と非混和性である有機溶媒に溶解し、この溶液を水相中に分散して油滴を形成することにより、球形トナーを製造する方法が紹介されているが、これはトナー樹脂を完全に溶解した状態にし、樹脂溶液が十分な流動性を得ることが必要なために、有機溶媒を大量に使用しなければならないといった問題があった。

40 【0007】 また、特開平8-179553号公報や特開平8-34167号公報には、粉碎法トナーに有機溶剤を膨潤させることにより、トナーを球形化する試みがなされているが、この手法は有機溶媒の分散液をトナー母粒子の分散液に加える手法であるために、溶媒ショックから系が不安定となり、トナー膨潤液滴の合着が起こりやすく、トナー母粒子の粒度分布の保存性に劣るといった問題点があった。

【0008】 また、機械的もしくは熱的に粉碎法トナーを球形化する試みもなされているが、これらの方法では、真球状のトナーを得るには多量の時間もしくはエネ

ルギーを必要とする。

【0009】以上のように、トナーに含有される樹脂成分によらず、トナー母粒子の粒径を保った状態で球形化する方法はこれまで見出されていなかった。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決し、トナーに含有される樹脂成分の種類によって限定されることなく、またトナー母粒子の粒度分布を損なうことなくトナーの球形化が可能なトナーの製造方法を提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有しているトナーの製造方法であって、

- 1) 分散剤を含有する水または水系溶媒においてトナー母粒子を分散し、分散系を形成する工程
- 2) 該分散系に、軟化剤と、水または水系溶媒に可溶性でかつ該軟化剤を溶解する有機性溶媒の混合液を投入することにより、該軟化剤を該トナー母粒子に吸収せしめる工程
- 3) 該軟化剤を該トナー母粒子から除去する工程を有することを特徴とするトナーの製造方法に関する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】まず、本発明のトナーの製造方法の各工程の主な特徴点と好ましい条件・態様について述べる。

【0013】本発明においては、トナー母粒子の水または水系溶媒の分散液に、軟化剤と、水または水系溶媒に可溶性でかつ該軟化剤を溶解する有機性溶媒の混合液を加えることにより両者の混合分散媒体を調製し、該軟化剤をトナー母粒子に吸収させた後、該軟化剤をトナー母粒子から除去することによって球形にすることができる。

【0014】ここで、「水系溶媒」とは水と水混和性の溶媒の混合液を差し、具体的にはメタノール、エタノール等のアルコール類と水の混合溶液が挙げられるが、後述するようにこれらの水混和性液体はあくまでも水の表面張力や、溶解性を調整するために混和させるものであるから、水系媒体の70%以上が水である溶媒とする。さらに「軟化剤」とは主に室温で液体状態で、かつ水に不溶または難溶でかつトナー母粒子中の結着樹脂を溶解または膨潤する有機溶媒を示す。すなわちトナー母粒子に軟化剤が吸収されることによって、トナー粒子に含有される樹脂成分が軟化し、水との界面張力によって真球状に粒子が変形するものと考えられる。

【0015】上記軟化剤がトナー母粒子中に導入される機構は次の通りである。

$$\text{形状係数 (S F - 1)} = \frac{(M X L N G)^2}{A R E A} \times \frac{\pi}{4} \times 100 \quad (1)$$

【0016】水に軟化剤および水に可溶でかつ該軟化剤を溶解する有機溶媒を混合すると、系を静置している状態では系は2層に分かれ、軟化剤の比重が水より軽い場合には、上層には主に軟化剤が、そして下層には主に水が存在している。しかし、系を緩やかに攪拌し始めるとすぐに系は白濁し、軟化剤が水中に乳化されたことがわかる。乳化状態は攪拌をやめても数時間は保持され、安定な乳化滴であることがわかる。ここで、水に軟化剤のみを加えた場合には、攪拌によって軟化剤は乳化状態になるものの、攪拌をやめるとすぐに元のように2層に分かれてしまう。すなわち、軟化剤を溶解しかつ水に可溶な有機溶媒を介在させることにより、水と軟化剤の界面張力の差が小さくなり、その結果軟化剤が乳化されやすくなつたものと思われる。つまり、本発明においては、水に可溶でかつ軟化剤を溶解する有機溶媒の存在により、あらかじめ軟化剤の乳化液を調製せずとも、軟化剤と上記有機溶媒をトナーの水分散液中に投入するだけで、軟化剤の乳化滴が調製でき、トナーの球形化が可能になったことになる。更に上記機構と並行して、微量に水または水系媒体に溶解した軟化剤が前記溶媒中で拡散し、トナー粒子へ吸収される現象も同時に起こっていると考えられる。

【0017】さらに、本発明においては、軟化剤とともに、軟化剤を溶解し水に可溶な有機溶媒を水または水系溶媒のトナー分散液に投入することが重要である。すなわち、軟化剤のみを投入した場合には、トナーの凝集が激しくおこり、球形化した後のトナーの粒度分布が崩れたり、トナー同士が凝集沈殿して大きな塊を形成してしまい、最終的なトナーの収量が著しく悪化してしまうと言う問題が起きる。この理由は定かではないが、おそらく、軟化剤のみを加えた場合にはいわゆる溶媒ショックが起り、分散されたトナーの凝集を招くものと考えられる。

【0018】以上述べたように本発明の手法によれば、トナー母粒子の結着樹脂と軟化剤の好適な組み合わせにより、いかなる形態、いかなる製造方法のトナーにおいても、簡便に形状係数 (S F - 1) が 100 以上 120 以下の実質的に球形のトナーを製造することができる。

【0019】ここで、形状係数 (S F - 1) とは、例えば日立製作所製 F E - S E M (S - 800) を用いた倍率 500 倍～2000 倍に拡大したトナー像を 100 個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して例えばニレコ社製画像解析装置 (L u z e x I I I ) を導入し解析を行い、下式 (1) より算出しが得られた値を形状係数 (S F - 1) と定義する。

#### 【0020】

#### 【数1】

(MX LNG はトナー粒子の最大径を示し、AREA はトナー粒子の投影面積を示す。)

【0021】形状係数 (SF-1) はトナー粒子の丸さの度合いを示し、不定形である溶融混練・粉碎法で生成されるトナーを例にとると、通常、形状係数 (SF-1) は 130 を超える値を示す。すなわち、形状係数 (SF-1) が 100 以上 120 以下ということは実質的に球形であることを示す。

【0022】軟化剤を溶解しかつ水または水系溶媒に可溶である有機溶媒としては、アルコールが工業的に考えても好適であると思われる。

【0023】本発明においては、トナーとしての最終形態、および水系媒体中での粒子の分散安定性などを考慮して、トナー母粒子の平均粒子径が 0.5 乃至 30 μm であることが好ましい。

【0024】本発明における軟化剤は、トナーを軟化することができ、かつ水系媒体中で油滴を形成することができればどのような液体であっても用いることができるが、室温における前記軟化剤の水に対する溶解度が  $1 \times 10^{-6}$  乃至 10 の範囲であることが好ましい。より好ましくは  $1 \times 10^{-5}$  乃至 5、さらに好ましくは  $1 \times 10^{-4}$  乃至 1 の範囲がよい。ここで、「水に対する溶解度」は、水 100 g に溶解しうる溶質の最大質量を g で示す。

【0025】上記溶解度が好ましい理由は定かではないが、前述したように、本発明におけるトナー粒子に軟化剤が吸収される機構として、水系媒体に微量に溶解した軟化剤が拡散によりトナー粒子へ吸収される機構が挙げられるが、このとき、軟化剤の水に対する溶解度が  $1 \times 10^{-6}$  を超えない範囲では水に溶解した量があまりにもわずかであるために、球形のトナー粒子が得られるほど十分にトナー粒子へ軟化剤が吸収されない。もしくは吸収に長時間を要し効率的でない。また 10 を超える範囲では、水との混和性が良すぎるためにトナー粒子へ選択性に軟化剤が吸収されず、軟化剤の添加量を大きくしなければならない場合や、結着樹脂成分が水系媒体中に可溶化してしまい、球形トナーが得られなくなる場合がある。

【0026】本発明の目的はトナー粒子の球形化処理である。この手法を通常球形トナーが得られる重合法トナーに適用した場合には、トナー表面の凹凸などを平滑にするなどの効果が期待されるが、球形化という観点から、本発明においては、特に粉碎法によるトナー粒子を用いた場合に、その効果はより大きく発現されるといえる。

【0027】本発明においては、上記したトナーの球形化工程に加えて、荷電制御剤の分散液もしくは溶液にトナーを浸せきすることにより荷電制御剤をトナー中に導入することもできる。これは、本発明の球形化工程において、トナー母粒子を水に分散したり、軟化剤を吸収・

除去したりする工程において、荷電制御剤の種類によってはあらかじめトナー母粒子中に含有されていた荷電制御剤が溶出する場合がある。そこで、本構成の工程を加えることにより、荷電制御剤をトナー中に導入し、帶電制御を行うことができる。

【0028】軟化剤を吸収させたトナー母粒子から、軟化剤を除去する工程の詳細については後述するが、除去工程において、上記したようにトナーの結着樹脂は溶解しないが軟化剤は溶解する溶媒中にトナーを投入する手法を用いた場合において、該溶媒中に荷電制御剤を溶解または分散させておくことで、新たに荷電制御剤溶液に浸せきする工程を設けずとも効果的に荷電制御剤をトナー中に導入することができる。

【0029】本発明におけるトナー母粒子の製造方法としては、結着樹脂、染顔料及び／又は磁性体の如き着色剤、ワックス等を溶融混練・冷却し、冷却された混練物を粉碎を行ういわゆる粉碎法や、特公昭 36-10231 号公報、特開昭 59-53856 号公報、特開昭 59-61842 号公報に述べられている懸濁重合法、単量体は可溶であるが得られる重合体は不溶な親水性有機溶媒を用いる分散重合法、水溶性重合開始剤の存在下で重合を行う乳化重合法などの重合法、さらに、特公昭 56-13945 号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い、溶融混合物を空気中に霧化しトナー粒子を得る方法などの公知のいかなる製造方法も用いることができる。更に、必要であれば、上記のトナーの製造方法に、分級操作や、外添などトナーとしての機能付与したものとトナー母粒子とし用いることもできる。本発明では、通常のトナー製造工程におけるいずれの工程においても球形化することが可能である。

【0030】例えば、母粒子に粉碎トナーを用いた場合には、(1) 外添する工程の後に行ってもよいし、(2) 分級する工程と外添する工程の間で行ってもよいし、(3) 粉碎する工程と分級する工程の間で行ってもよいし、(4) 結着樹脂を 1~30 μm 程度の粉体としたのちに本発明による球形化を行うこともできる。

【0031】また、上述した重合法を用いる場合には、懸濁重合を例にとると、その製造工程の一例として以下のようない手法があげられる。重合性単量体と、着色剤と、重合開始剤と、その他の添加剤よりなる単量体組成物を調製し、分散剤を含有する水系媒体において、例えばホモジナイサー、ホモミキサー等によって該単量体組成物を分散し、造粒する。その後は粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行って、重合反応を進行させる。重合温度は好ましくは 30°C~90°C、より好ましくは 40°C 以上 80°C 以下の範囲に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温してもよく、さらに、未反応の重合性単量体、副生成物などを除去するために、反応後半及び／又は反応終了後、一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、

乾燥する。必要に応じて分級し、好適な粒子径、粒子径分布を有するトナーとすることもできる。

【0032】そして、このようにして得られたトナーに対し、本発明による処理を行う場合には例えば、(1)外添する工程の後に行ってもよいし、(2)分級する工程する工程の後に行ってもよいし、(3)乾燥して取り出したものを、再分散しても良いし、(4)重合終了時の分散液から、そのまま本発明の製造方法を用いても良い。

【0033】次に、本発明において、トナーの製造に必要な材料について具体的に説明する。

【0034】トナーの接着樹脂としては、ポリスチレン；ポリ-*p*-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン置換体の単重合体；スチレン-*p*-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが挙げられる。

【0035】架橋されたスチレン系共重合体及び架橋されたポリエステル樹脂も好ましい接着樹脂である。

【0036】また、スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；マレイイン酸、マレイイン酸ブチル、マレイイン酸メチル、マレイイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル；エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテルなどが挙げら

れる。これらビニル单量体を単独もしくは2つ以上用いることができる。

【0037】架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは、単独もしくは混合物として用いられる。

【0038】接着樹脂がスチレン-アクリル共重合体の場合、THF可溶分のゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布で、分子量3千～5万の領域に少なくとも1つピークが存在し、分子量10万以下の成分が50～90%となるような接着樹脂が好ましい。

【0039】本発明において、接着樹脂のTHF(テトラハイドロプラン)可溶分のTHFを溶媒としたGPCによる分子量は次の条件で測定し、分子量1000以上を測定するものとする。本発明において、GPCによるクロマトグラムのピーク又は/およびショルダーの分子量は次の条件で測定される。

【0040】すなわち、40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05～0.6質量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を50～200μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が $6 \times 10^2$ ,  $2.1 \times 10^3$ ,  $4 \times 10^3$ ,  $1.75 \times 10^4$ ,  $5.1 \times 10^4$ ,  $1.1 \times 10^5$ ,  $3.9 \times 10^5$ ,  $8.6 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^6$ ,  $4.48 \times 10^6$ のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適當である。また、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

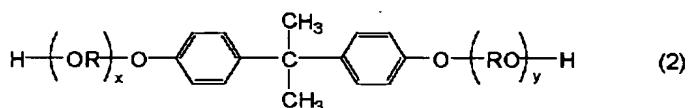
【0041】なお、カラムとしては、 $10^3$ ～ $2 \times 10^6$ の分子量領域を適確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組合せるのが良く、例えば、Waters社製のμ-styragel 1500,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ の組み合せや、昭和電工社製のshodex KF-80Mや、KF-801, 803, 804, 805の組み合わせ、KA-802, 803, 804, 805の組み合わせ、あるいは東ソー社製のTSKgel G1000H, G2000H, G2500H, G30

00H, G4000H, G5000H, G6000H, G7000H, GMHの組合せが好ましい。

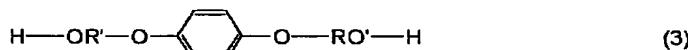
【0042】具体的なGPCの測定方法としては、トナー100mgをTHF 20mlに室温で24時間かけて溶融した溶液を、ポア径が0.2μmの耐溶剤性メンブランフィルターで濾過してサンプル溶液とする。

【0043】本発明の分子量1000以下のバインダー樹脂に対する質量%は、GPCによるクロマトグラムの分子量1000以下を切りぬき、分子量1000以上の切りぬきとの質量比を計算し、前記のTHF不溶分の質量%を使い、全体のバインダー樹脂に対する質量%を算出する。

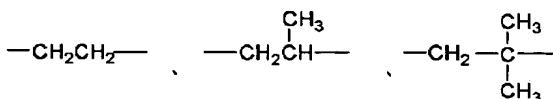
【0044】結着樹脂としては以下に示すポリエステル樹脂も好ましい。ポリエステル樹脂は、全成分中45～55mol%がアルコール成分であり、55～45mol%



(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、xおよびyは、それぞれ1以上の整数であり、且つx+yの平均値が2～10である。)



(式中、R'は



のいずれかを示す。)

【0048】また、全酸成分中50mol%以上を含む2価のカルボン酸としては、具体的には例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；またさらには炭素数6～18のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物などがあげられ、また3価以上のカルボン酸としてはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物などがあげられる。

【0049】ポリエステル樹脂の酸価は好ましくは90mg KOH/g以下、より好ましくは50mg KOH/g以下であり、OH価は好ましくは50mg KOH/g以下、より好ましくは30mg KOH/g以下であることがよい。これは、分子鎖の末端基数が増えるとトナーの帶電特性において環境安定性が不安定になる場合があるためである。

【0050】「酸価」とは、樹脂1g中に含まれるカル

1%が酸成分である。

【0045】アルコール成分としては、具体的には例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また(2)式で表されるビスフェノール誘導体、また(3)式で表されるジオール類、等のジオール類、グリセリン、ソルビット、ソルビタン等の多価アルコール類があげられる。

【0046】

【化1】

【0047】

【化2】

ボキシル基を中和するのに必要な水酸化カリウムのミリグラム数として定義されている。従って酸価は末端基の数を示していることになる。測定方法を次の通りである。

【0051】サンプル2～10gを200～300mlの三角フラスコに秤量し、メタノール：トルエン=30:70の混合溶媒約50mlを加えてポリエステル樹脂を溶解する。溶解性が悪いようであれば少量のアセトンを加えてもよい。0.1%のブロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用い、あらかじめ標定された0.1規定水酸化カリウムのアルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量から次の計算で酸価を求める。

【0052】

$$\text{酸価} = [\text{KOH} (\text{ml数}) \times N \times 56.1] / \text{試料質量} \quad (\text{式中、Nは} 0.1 \text{ 規定の KOH 溶液の ファクター})$$

【0053】ポリエステル樹脂を結着樹脂として用いる場合には、数平均分子量は好ましくは3000～10万であり、重量平均分子量は好ましくは5000～50万の範囲であることがよい。

【0054】また結着樹脂のガラス転移点(Tg)は、0～150°C、より好ましくは30～100°Cの範囲がよい。

【0055】ガラス転移点(Tg)の測定は、以下の測定方法により測定する。示差走査熱量計(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用いてA

S T M D 3 4 1 8 - 8 2 に準じて測定する。

【0056】測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。これをアルミパンに入れ、リフアレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30~200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0057】このとき吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明におけるガラス転移点(Tg)とする。

【0058】本発明に用いられる黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0059】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソイントドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチル化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、168、174、176、180、181、191等が好適に用いられる。

【0060】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0061】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0062】これらの着色剤は、単独又は混合して使用することもでき、さらには固溶体の状態で用いることもできる。

【0063】着色剤の添加量は、磁性体を用いた場合には結着樹脂100質量部当たり40~150質量部添加することが好ましく、その他の着色剤を用いた場合には、結着樹脂100質量部当たり5~20質量部添加することが好ましい。

【0064】また本発明では、磁性トナーを用いることができ、この場合、磁性材料は着色剤の役割を兼ねることもできる。本発明のトナーに使用できる磁性体として

は、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンクステン、バナジウム等の金属の合金及びその混合物が挙げられる。

【0065】本発明に用いられる磁性体は、より好ましくは表面改質された磁性体がよい。重合法を用いる場合には、重合阻害のない表面改質剤により疎水化処理を施したものが好ましい。このような表面改質剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤等を挙げることができる。

【0066】これらの磁性体は平均粒径が1μm以下、好ましくは0.1μm乃至0.5μmのものがよい。磁性体は、795.8kA/m(10kエスルテッド)印加での磁気特性が、保磁力(Hc)1.6乃至24kA/m(20乃至300エルステッド)、飽和磁化(σs)50乃至200Am<sup>2</sup>/kg、残留磁化(σr)2乃至20Am<sup>2</sup>/kgのものが好ましい。

【0067】磁性体の個数平均粒径は、透過電子顕微鏡により拡大倍率4万倍で拡大撮影した写真を用いてランダムに300個の磁性体を選びデジタイザーで測定することにより求めることができる。磁性体の磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業社製)を用いて外部磁場795.8kA/mの下で測定した値である。

【0068】本発明に用いる軟化剤は、前記トナー粒子に含有される樹脂成分を軟化することができる有機化合物であって、水に対する溶解度が小さいものである。

【0069】樹脂成分を軟化することは、例えば以下の方法によって知ることができる。トナー粒子又はトナー又はトナーに含有される樹脂粉体など、本発明の製造方法を用いようとするトナー粒子10gを50mlのサンプル瓶に計り取り、これに前記有機化合物20gを添加して2分程度攪拌した後、一昼夜放置する。そして、トナー粒子、又はトナー、又は樹脂粉体が溶解及び/又は膨潤、あるいは変形したものは、該樹脂成分を軟化することができると判断できる。

【0070】本発明において用いることのできる軟化剤としては、トナーに含有される樹脂成分によって好適に選ばれることができるが、具体的には例えば3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール等の長鎖アルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソアミル等の酢酸アルキ

ルエステル類；酢酸クレシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸フェニル、酢酸ナフチル、酢酸ベンジル等の酢酸エステル類；フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジドデシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジメチル等のフタル酸エステル類；シクロヘキサン等のケトン類；ペンタン、2-メチルブタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルベンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、2, 2, 3-トリメチルベンタン、デカン、ノナン、シクロペタン、メチルシクロペタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタン、ビシクロヘキシル、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類；四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、テトラブロムエタン等のハロゲン化炭化水素類；ニトロプロパン、ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の硫黄・窒素含有有機化合物類等を挙げることができる。これらの化合物は単独で使用してもよいし、混合して使用することもできる。

【0071】本発明における水に可溶で、軟化剤を溶解することのできる有機溶媒は、トナーの結着樹脂や軟化剤によって適宜に選択することができるが、主にはメタノール、エタノール等のアルコール類およびTHFがあげられる。

【0072】上記軟化剤および軟化剤と混合する溶媒の量に特に限定はないが、水または水系溶媒およびトナー母粒子に対して上記軟化剤および溶媒の量が多すぎると、トナー同士の凝集・沈殿がおき、粒度分布の悪化や収率の低下を招くおそれがあり、また少なすぎると良好に球形化が行えない。よって好適な条件としては、水または水系溶媒に対して、軟化剤は0.5%以上20%以下、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは7%以下であることがよい。それに対して軟化剤を溶解する溶媒としては、水または水系溶媒に対して0.5%以上30%以下、より好ましくは10%以下であることが好適である。

【0073】分散系を形成する工程においては、トナー粒子が十分に分散されていることが重要である。そのためには、例えばホモジナイザー、ホモミキサーなどの機械的攪拌器や超音波ホモジナイザー等の超音波分散機等を好適に用いることができる。

【0074】本発明においては、トナー母粒子を良好に分散するために分散剤を用いることができる。

【0075】本発明に用いる分散剤は、公知ないかなる分散剤も使用することができる。具体的には例えば、有機系化合物としてはポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビルエチルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ゼラチン、メチ

ルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等を用いることができる。無機系酸化物としてはリン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。

【0076】更に好ましくは、上述のような無機系酸化物であって難水溶性であり、酸に可溶性の難水溶性無機分散剤を用いることがよい。これらの難水溶性無機分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散剤粒子を得るために、分散媒体中、高速攪拌下にて該難水溶性無機分散剤を生成させることもできる。例えばリン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで好ましい分散剤を得ることができる。

【0077】さらに公知な界面活性剤を用いてもよい。具体的には例えば、市販のノニオン、アニオン、カチオン、両性型等の界面活性剤が利用できる。アニオン性界面活性剤としては例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペントデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩／アルキルベンゼンスルホン酸塩；オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等の脂肪酸石鹼；その他アルキルリン酸ナトリウム塩、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤等のアニオン性界面活性剤があげられる。

【0078】カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等があげられる。

【0079】さらに両性界面活性剤としては、たとえばアルキルベタイン、アミドベタイン等があげられる。

【0080】更にノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ソルビタン脂肪酸エステル類等があげられる。

【0081】これらは単独で使用してもよいし、混合して使用することもできる。

【0082】これらの界面活性剤／分散剤の水または水系溶媒に対する濃度は、これらが完全に溶解する濃度範囲ならば特に限定されないが、濃度が薄すぎるとトナー母粒子の分散が悪く膨潤状態で凝集を起こしてしまい粒度分布の悪化や収率の低下を招くおそれがあり、逆にあまり濃度が高すぎると、球形化工程後の洗浄が困難となることから、実質的には水または水系溶媒に対して、主に母粒子の分散に寄与すると考えられる界面活性剤は0.1%以上5%以下、また主にトナー母粒子の分散安

定化に寄与すると考えられる分散剤は0.5%以上10%以下、より好ましくは5%以下が好適であると言える。

【0083】本発明において前記軟化剤を前記トナー粒子に吸収せしめる工程においては、少なくともトナー粒子の沈殿が起らぬ程度に搅拌することが必要である。この好適な速度は、系の大きさやトナー母粒子の濃度などによって異なるが、あまり遅すぎても速すぎても粒子の合着が起り粒子の粗大化を招く。また、吸収速度などを調節するために搅拌とともに加熱又は冷却してもよい。加熱する場合には、トナー粒子に含有される結着樹脂のガラス転移点( $T_g$ )以下の温度が好ましい。また冷却する場合には、0°C以上の温度範囲が好ましい。

【0084】さらに、系に下から上へ水流を起こすことによりトナー粒子の凝集沈殿を、より効果的に抑制することができる。この手法としては一般的な循環器や搅拌機を用いて達成することもできるが、圧縮空気や窒素などの気体をバーリングすることにより達成することもできる。この手法を用いると、循環器のパイプ中の沈殿凝集によるパイプのつまりや、搅拌バネと粒子の衝突による凝集沈殿を起こすことなく、粒子に対してより衝撃を与えない搅拌方法であることから、より好ましい搅拌方法といえる。これらの搅拌方法は単独で用いてもよいし、またいくつかを併用して用いても良い。

【0085】本発明において軟化剤を除去する工程においては、分散系を加熱したり、室温で搅拌したり、減圧したりすることによりトナー粒子から軟化剤を除去してもよいし、軟化剤を溶解し、かつトナー成分を溶解しない溶媒で洗浄してもよく、またこれらを組み合わせてもよい。上記の要件を満たす溶媒としては、具体的には例えばメタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル等があげられる。

【0086】更に本発明では様々な特性付与を目的として以下に示すようなトナーの添加剤を用いることもできる。

【0087】トナーの摩擦帶電特性を安定化するためには、荷電制御剤を含有せしめても良い。この場合、トナーの帶電スピードが速く且つ一定の帶電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。重合法を用いる場合には、重合阻害性がない荷電制御剤が特に好ましい。具体的には、ネガ系制御剤としては、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸等の金属化合物；スルホン酸、カルボン酸を側鎖にもつ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリークスアレーン等が好ましい。ポジ系制御剤としては、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましい。これら荷

電制御剤は、結着樹脂100質量部に対し0.5乃至10質量部添加することが好ましい。

【0088】上記した荷電制御剤はあらかじめトナー母粒子に含有させておくこともできるし、必要に応じて球形化工程に加えて、荷電制御剤の分散液／溶液にトナーを浸漬する工程を加えることで上記したような荷電制御剤をあとからも導入することができる。またその両者を併用することもできる。荷電制御剤の分散液／溶液を調製するに適當な溶媒や濃度等は、用いる荷電制御剤、およびトナーの結着樹脂の種類によって異なるが、荷電制御剤を溶解または分散可能でかつトナーの結着樹脂を溶解しない溶媒である必要があり、その例としては、水またはメタノール、エタノール等のアルコール類、それらの混合液が好ましい。

【0089】このように、荷電制御剤をトナー粒子中に導入する場合には、特開平3-121466号公報に記載のように、結着樹脂のガラス転移点以上に保ちながら搅拌したり、特開平3-179365号公報のように超音波を用いても良い。更に特開平11-065170号公報に記載のように、溶液中に水などを加えることによって荷電制御剤をトナー表面に析出させることもできる。なお、荷電制御剤溶液／分散液へのトナーの浸漬工程については、基本的には球形化工程のどの工程でも行うことができるが、より好ましくは軟化剤を除去した後に行うのが最も効果的である。特に、軟化剤を除去する手段として、上述したように軟化剤を溶解しつつ結着樹脂を溶解しない溶媒中に膨潤状態のトナーを投入する手法を用いる場合には、上記した溶媒中に荷電制御剤を溶解もしくは分散しておくことにより、荷電制御剤の浸漬工程も兼ねることもできる。

【0090】荷電制御剤の分散または溶解濃度は、導入したい荷電制御剤の量によって適宜決定することができるが、溶液として用いる場合には荷電制御剤の飽和濃度に調整することで、より効率的に荷電制御剤を導入することができる。飽和濃度は用いる溶媒や荷電制御剤の種類、処理温度などにより異なる。

【0091】さらに、以下に示した物質をトナーに含有させることもできる。流動性付与剤としては、金属酸化物(酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン等)、カーボンブラック、フッ化カーボンなどが好適に用いられる。これらは疎水化処理を行ったものがより好ましい。研磨剤としては、金属酸化物(チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど)、窒化物(窒化ケイ素等)、炭化物(炭化ケイ素等)金属塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等)が好適に用いられる。滑剤としては、フッ素系樹脂粉末(フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等)、脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等)が好適に用いられる。荷電制御性粒子としては、金属酸化物(酸化ス

ズ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等)、カーボンブラック等が好適に用いられる。

【0092】これらの添加剤は、トナー粒子100質量部に対し0.1乃至10質量部用いられ、好ましくは0.1乃至5質量部が用いられる。これらの添加剤は、単独で使用しても良いし、複数を併用しても良い。

【0093】また、本発明において、水または水系溶媒に分散するトナー母粒子の濃度は限定されないが、膨潤状態でトナー同士が衝突・凝集しないための好適な値と

(トナー母粒子の製造例1)

- ・スチレン-ブチルアクリレート-マレイン酸モノエチルエステル共重合体  
(重量平均分子量18万、数平均分子量1.2万、Tg=65°C) 100質量部
- ・磁性酸化鉄  
(個数平均粒径0.18μm; 795.8kA/m印加条件でHc 9.63kA/m; σs 83Am²/kg; σr 11Am²/kg)
- ・4-(5-クロロ-2-ヒドロキシフェニルアゾ)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアニリドの1:1型鉄(III)錯塩

しては、水または水系溶媒に対してトナーが50質量%以下、より好ましくは20質量%以下であることが良い。

【0094】本発明のトナーは一成系分現像剤として用いることもできるし、キャリアと混合して二成分系現像剤として用いることもできる。

【0095】

【実施例】以下に実施例をもって本発明を説明する。

【0096】

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分に予備混合を行い、二軸押し出し混練機により温度140°Cで溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、ついでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して磁性トナー母粒子1を得た。このトナー母粒子1について形状係数(SF-1)を測定したところ、SF-1の値は1.34であり、不定形であった。

【0097】このトナー母粒子1の1000倍の電子顕微鏡写真を、キヤノン製フルカラー複写機CLC-700で200%に拡大し、1つのトナー母粒子の最長粒子直径となる方向に直角となる方向の粒子直径を粒径として測定し、この操作をトナー母粒子200個について行い、その結果を平均してこのトナーの平均粒子径を求めた。この結果、トナー母粒子の個数平均粒子径は6.23μmであった。さらに、このときの粒径10μm以上のトナー母粒子の含有量は2.0個数%であった。またこのトナーの荷電制御剤の濃度を以下の方法を用いて測定したところ、0.30%であった。以下に、蛍光X線の測定方法を示す。

【0098】蛍光X線分析測定装置(SYSTEM 3080:理学電気社製)および該測定装置に接続したデータ処理装置(DATATEX:理学電気社製)を用いて行う。

【0099】以下定量方法に関してさらに具体的に説明する。

【0100】あらかじめトナーのうちの帶電制御剤以外の原材料に加えて、帶電制御剤を、バインダー樹脂100質量部に対して、各々0.0、0.25、0.5、1.0、4.0、8.0、15.0質量部であるようにトナーを調製し、これらを検量線用の試料とする。続いてDATATEXにあらかじめ設定されている測定条件により上記検量線試料の蛍光エックス線を観測する。

【0101】試料はすべて同一形状のペレット化して測定する。ペレットは、約4gのサンプルを196000kPa(20000kg/cm²)の圧力を約30秒間かけ、厚さ2mmで、直径約39mmのものを調製する。各ペレット化した試料について、PETを分光結晶に用いた際に観測される各々の元素に特有のKα線の積分強度を観測する。ただし、X線発生装置の加速電圧、電流値はそれぞれ、40kV、70mAとし、144.61±5°の角度範囲にわたって2θスキャンを行う。得られた観測強度(単位:count)を縦軸に、横軸は各検量線用試料中の目的原子含有の帶電制御剤の含有量(単位:バインダー樹脂100質量部に対する質量部)として一次関数の検量線を得る。

【0102】未知試料中の帶電制御剤含有量は、該試料を同一形状のペレット化し、そのKα線の積分強度を測定し、該強度を検量線に代入することで得られる。

【0103】このトナー母粒子1に対して用いる軟化剤を決定するために、前述した方法で軟化剤のテストとしたところ、上記トナー母粒子1は、トルエンによって軟化されることが確認できた。そこで、トルエンを軟化剤として用い、トナー母粒子1について、下記に述べる方法によって球形化処理を行った。

【0104】【実施例1】まず、水1300質量部に界面活性剤として、ポリオキシラウリルエーテルを40質量部溶解し界面活性剤水溶液を調製した。上記で得たトナー母粒子1の210質量部を前述した界面活性剤水溶液に投入し、1000rpmの速度で15時間攪拌することで、トナー母粒子の水分散液を得た。

【0105】ついで、水200質量部にポリビニルアルコール1質量部を溶解した溶液を上記トナー分散液に投入し10分間攪拌した。この反応系に、1000rpmの攪拌に加えて、系中に窒素バーリングを施したのちに、この分散液にメタノール100質量部とトルエン5

0質量部の混合溶液を投入し1000 rpm、および窒素バーリングで5分間攪拌した。この分散液の光学顕微鏡観察を行うと、トナーは真球状に変形していた。

【0106】これとは別にメタノール2000質量部に荷電制御剤として、4-(5-クロロ-2-ヒドロキシフェニルアゾ)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアニリドの1:1型鉄(III)錯塩を5質量%の濃度になるよう加え、500 rpmで攪拌しながら50°Cに保温し荷電制御剤のメタノール溶液を調製した。ついでこの溶液の上澄み1800質量部を採取し、不溶の荷電制御剤を含まない荷電制御剤のメタノール溶液を調製した。この溶液を50°Cに保温したまま500 rpmで攪拌しつつ、上記同様に窒素バーリングを行い、荷電制御剤の浴液を調製した。

【0107】この荷電制御剤溶液浴に上述した球形化トナーの分散液を投入し、1時間攪拌およびバーリングを続けることで、トナー母粒子中に吸収されたトルエンを球形化トナーから除去するとともに、荷電制御剤をトナー中に導入した。このトナーの濾過・水洗浄を5回繰り返し、減圧乾燥することで球形化磁性トナー粒子1を得た。

【0108】上記トナー粒子1の形状係数(SF-1)を上述の方法で測定したところ、1.02であり、トナーが球形化されていることが確認された。また母粒子と同様の方法で粒径を測定したところ数平均粒子径は6.51 μmであった。また10 μm以上の割合は1.4個数%であった。さらにこの球形化トナーの收率は90%であり、容器壁などへの凝集塊の付着などもほとんど見られず高い收率であった。また、塩素を目的元素として、蛍光X線測定によって求めた荷電制御剤の濃度は0.28%であった。

【0109】上記のようにして得られた球形化トナー粒子100質量部に、疎水性シリカ微粉体(平均粒子径0.03 μm, BET比表面積135 m²/g)2質量部を混合してヘンシェルミキサーで十分に混合して磁性トナー1を調製した。上記磁性トナー1を5質量部と、シリコーン樹脂を約1質量%コートしたコーティング磁性フェライトキャリア(平均粒径4.5 μm)9.5質量部を混合して、5分間振とうしてトリボ測定を行ったところ、-25.4 μC/gであった。更に、この磁性トナーを一成分現像剤としてキヤノン製複写機GP211に投入し、画出しを行ったところ良好な画像が得られた。

#### (トナー母粒子2の製造方法)

- ・ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとフマル酸及び1,2,5-ヘキサントリカルボン酸を重縮合して得られたポリエステル樹脂

(重量平均分子量9万、数平均分子量4000、酸価8、Tg=65°C)

- ・カーボンブラック

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分に予備混合を行い、二軸押し出し混練機により温度140°Cで溶融混

【0110】【実施例2】まず、水1500質量部に界面活性剤として、ポリオキシラウリルエーテルを40質量部溶解し界面活性剤水溶液を調製した。上記で得たトナー母粒子1の210質量部を前述した界面活性剤水溶液に投入し、1000 rpmの速度で15時間攪拌することで、トナー母粒子の水分散液を得た。この分散液にメタノール100質量部とトルエン50質量部の混合溶液を投入し1000 rpmで5分間攪拌した。この分散液の光学顕微鏡観察を行うと、トナーは真球状に変形していた。

【0111】これとは別にメタノール2000質量部に荷電制御剤として、4-(5-クロロ-2-ヒドロキシフェニルアゾ)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアニリドの1:1型鉄(III)錯塩を5質量%の濃度になるよう加え、500 rpmで室温で攪拌しながら荷電制御剤のメタノール溶液を調製した。ついでこの溶液の上澄み1800質量部を採取し、不溶の荷電制御剤を含まない荷電制御剤のメタノール溶液を調製した。この溶液を室温で500 rpmで攪拌しつつ、上述した球形化トナーの分散液を投入し、1時間攪拌を続けることで、トナー母粒子中に吸収されたトルエンを球形化トナーから除去するとともに、荷電制御剤をトナー中に導入した。このトナーの濾過・水洗浄を5回繰り返し、減圧乾燥することで球形化磁性トナー粒子2を得た。

【0112】上記トナー粒子2の形状係数(SF-1)を上述の方法で測定したところ、1.04であり、トナーが球形化されていることが確認された。また母粒子と同様の方法で粒径を測定したところ数平均粒子径は6.6.88 μmであった。また10 μm以上の割合は10.5個数%であった。また得られた球形化トナーの收率は70%であり、容器壁などに凝集塊は見られたものの收率に問題はなかった。蛍光X線測定によって求めた荷電制御剤の濃度は0.25%であった。

【0113】上記のようにして得られた球形化トナー粒子を実施例1と同様にシリカ微粉体を混合し磁性トナーを作製し、さらに、実施例1と同様の方法でトリボ測定を行ったところ、-20.2 μC/gであった。更に、この磁性トナーを一成分現像剤としてキヤノン製複写機GP211に投入し、画出しを行ったところ良好な画像が得られた。

#### 【0114】

練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2 mm程度に粗粉碎し、ついでエアージェット方式による微粉碎機で

21

微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して黒色トナー母粒子2を得た。このトナー母粒子2の形状係数(SF-1)を測定したところ、142であった。またこのトナーの数平均粒子径は $6.01\mu m$ 、 $10\mu m$ 以上のトナーの割合は1.2個数%であった。このトナー粒子に対する軟化剤を前述の方法でテストしたところ、上記トナー母粒子2は、酢酸イソアミルによって軟化されることが確認された。

【0115】[実施例3]水1400質量部に界面活性剤として、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを45質量部溶解し界面活性剤水溶液を調製した。上記で得たトナー母粒子2の250質量部を前述した界面活性剤水溶液に投入し、1000rpmの速度で5時間攪拌した後、水100質量部に分散剤としてヒドロキシプロピルセルロース0.5質量部溶解した溶液を投入し、さらに5時間攪拌することで、トナー母粒子の分散液を得た。この分散液にメタノール120質量部と酢酸イソアミル60質量部の混合溶液を投入し1000rpmで5分間攪拌した。この分散液を実施例1と同様の条件で調製した荷電制御剤溶液に投入し、同様の条件で軟化剤の除去および荷電制御剤のトナーへの導入を行った。このトナーの濾過・水洗浄を5回繰り返し、減圧乾燥することで球形化磁性トナー粒子3を得た。

【0116】上記トナー粒子3の形状係数(SF-1)

- ・スチレン
- ・n-ブチルアクリレート
- ・フタロシアニン顔料  
(C. I. Pigment Blue 15:3)
- ・スチレン-メタクリル酸共重合体  
(重量平均分子量=240000、モノマー質量比=90:10)
- ・ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体

上記材料を65°Cに加温し、TK式ホモミキサーを用いて、11500rpmにて均一に溶解・分散した。これに重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレノニトリル)7質量部を溶解し、单量体組成物を調製した。

【0120】前記水系媒体中に上記单量体組成物を投入し、60°C、窒素雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて11500rpmで15分間攪拌しつつ单量体組成物を分散し、造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ20時間反応させて、トナー粒子3を形成した。

【0121】重合反応終了後、10mlをサンプリングし、希塩酸を添加してリン酸カルシウムを溶解させた後、濾過、水洗、乾燥して形状係数(SF-1)を測定したところ、110であった。またこのトナーの平均粒子径をトナーの製造例1と同様にして測定したところ、 $5.39\mu m$ であった。またこのトナーの $10\mu m$ 以上の個数%は1.3%であった。またこのトナーを室温で乾燥させ、軟化剤のテストを行ったところ、このトナーはトルエンによって軟化されることがわかった。

22

を上述の方法で測定したところ、101であり、トナーが球形化されていることが確認された。また母粒子と同様の方法で粒径を測定したところ数平均粒子径は $6.41\mu m$ であった。また $10\mu m$ 以上の割合は2.1個数%であった。また得られた球形化トナーの収率は82%であり、容器壁などに凝集塊はほとんどみられなかつた。蛍光X線測定によって求めた荷電制御剤の濃度は0.14%であった。

【0117】上記のようにして得られた球形化トナー粒子を実施例1と同様にシリカ微粉末を混合し磁性トナーを作製し、さらに、実施例1と同様の方法でトリボ測定を行ったところ、-24.7μC/gであった。更に、このトナーを一成分現像剤として市販の複写機FC-2(キヤノン製)に投入し、画出しを行ったところ良好な画像が得られた。

【0118】(トナー母粒子の製造例3)反応容器にイオン交換水650質量部に、0.1M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液510質量部を投入し、60°Cに加温した後、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、11000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶液75質量部を徐々に添加し、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水系媒体を調製した。

【0119】これに、

210質量部
60質量部
5質量部
6質量部
2質量部

【0122】[実施例4]上記トナー母粒子の製造例3の反応溶液をいったん室温まで冷却したのち、この反応系を12000rpmで攪拌しているところへ、プロパンオール70質量部とトルエン50質量部の混合溶液を投入し、10分間攪拌を続けた。ついで、この反応系を開放状態にして、48時間室温に放置することで、トナーから軟化剤を除去した。これに希塩酸を添加してリン酸カルシウムを溶解させた後、濾過、水洗、乾燥した後、分級して球形化トナーを得た。このトナーの収率は89%であり、高い収率であった。

【0123】ついで得られたトナーを実施例1で用いた荷電制御剤溶液において荷電制御剤をジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体にした以外は同様の方法で、荷電制御剤溶液を調製し、同様の方法で荷電制御剤をトナー中に導入した。得られたトナーの数平均粒子径は $5.52\mu m$ 、 $10\mu m$ 以上のトナーの存在率は1.0%であった。さらにこのトナーの形状係数(SF-1)は104であり、ほぼ真球状のトナーであることが確認された。またクロムの濃度を基準として、荷電制御

剤の濃度を測定したところ、0. 67%であった。

【0124】このトナー粒子を実施例1と同様の方法でシリカ微粒子を外添し、二成分現像剤を調製してトリボ測定をおこなったところ、-24. 6 μC/gであった。さらにこのトナーをキヤノン製フルカラー複写機CLC500に投入し、モノカラーモードで画だしを行ったところ、良好な画像が得られた。

【0125】【実施例5】実施例1でトナー母粒子の量が210質量部であったのに対し、800質量部にする以外は同様の方法でトナー分散液を調製し、同様の処方で軟化剤を投入することでトナーの球形化を行った。トナーの球形化工程の終了後、反応系を50°Cに保ち、系を開放したまま10時間搅拌を続けることでトナー粒子内の軟化剤を除去した。この粒子をいったん濾過したものを、実施例1と同様の処方で調製した荷電制御剤溶液に投入し、同様の方法で荷電制御剤をトナー中に導入し、同様に洗浄・濾過・乾燥して球形化トナーを得た。このトナーの形状係数(SF-1)を測定したところ、101でありトナーが球形化されていることが確認された。また、このトナーの数平均粒子径は6. 87 μmであった。さらに10 μm以上のトナーの割合は10. 4%、收率は59%であり実施例1に比べてややトナー同士の凝集は見られるものの、問題のない程度であった。実施例1と同様の方法でこのトナーの荷電制御剤の濃度を測定したところ、0. 27%であった。

【0126】またこのトナー粒子を用いて実施例1と同様の方法で磁性トナーを調製し、さらに同様の方法で測定したところ、-26. 1 μC/gであった。このトナーを実施例1と同様にGP211にて画だしを行ったところ、良好な画像が得られた。

【0127】【実施例6】実施例1でトナー母粒子の質量部が210質量部であったのに対し、340質量部以外は同様にしてトナーの球形化を行った。球形化工程終了後反応液をエバボレーターに移し、66. 5 kPa (500 mmHg), 40°C条件で3時間処理することにより、軟化剤を除去した。反応後、濾過・水洗浄を5回繰り返したのち減圧乾燥することで球形トナーを得た。このトナーの形状係数(SF-1)を測定したところ、103でありトナーが球形化されていることが確認された。また、このトナーの数平均粒子径は6. 44 μmであった。さらに10 μm以上のトナーの割合は9. 8%、收率は61%であり実施例1に比べてややトナー同士の凝集は見られるものの、問題のない程度であった。実施例1と同様の方法でこのトナーの荷電制御剤の濃度を測定したところ、0. 11%であった。

【0128】またこのトナー粒子を用いて実施例1と同様の方法で磁性トナーを調製し、さらに同様の方法で測定したところ、-21. 1 μC/gであった。このトナーを実施例1と同様にGP211にて画だしを行ったところ、良好な画像が得られた。

【0129】【実施例7】実施例1でトナーの分散液を調製する際に、ポリオキシラウリルエーテルを40質量部用いたところを1質量部にする以外は同様の方法で、トナー分散液を調製し、同様の方法で球形化を行った。球形化工程終了後、反応系をメタノール1800質量部を1200 rpmで搅拌しているところへ投入し、室温で50分間搅拌を続けることで、軟化剤をトナーから除去した。このトナーの濾過・水洗浄を5回繰り返したのち、減圧乾燥することで、球形トナーを得た。このトナーの形状係数(SF-1)を測定したところ、107でありトナーが球形化されていることが確認された。また、このトナーの数平均粒子径は6. 71 μmであった。さらに10 μm以上のトナーの割合は9. 9%、收率は67%であり実施例1に比べてややトナー同士の凝集は見られるものの、問題のない程度であった。実施例1と同様の方法でこのトナーの荷電制御剤の濃度を測定したところ、0. 08%であった。

【0130】またこのトナー粒子を用いて実施例1と同様の方法で磁性トナーを調製し、さらに同様の方法で測定したところ、-20. 4 μC/gであった。このトナーを実施例1と同様にGP211にて画だしを行ったところ、良好な画像が得られた。

【0131】(トナー母粒子の製造例4) トナー母粒子の製造例1で荷電制御剤として4-(5-クロロ-2-ヒドロキシフェニルアゾ)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアニリドの1:1型鉄(III)錯塩を入れない以外は同様の方法でトナー母粒子4を作製した。

【0132】得られたトナーの数平均粒子径は6. 13 μm、形状係数(SF-1)は137であった。

【0133】【実施例8】まず、水1300質量部に界面活性剤として、ポリオキシラウリルエーテルを40質量部溶解し界面活性剤水溶液を調製した。上記で得たトナー母粒子4の210質量部を前述した界面活性剤水溶液に投入し、1000 rpmの速度で15時間搅拌することで、トナー母粒子の分散液を得た。ついで、メタノール150質量部にポリビニルアルコール1質量部を溶解した溶液を上記トナー分散液に投入し10分間搅拌した。この反応系を1000 rpmで搅拌をつづけながら、メタノール100質量部とトルエン350質量部の混合溶液を投入し900 rpmで5分間搅拌した。この溶液を実施例1と同様の方法で調製した荷電制御剤の溶液に投入し、同様の方法で軟化剤の除去と荷電制御剤の導入を行った。その後、水洗浄・濾過を5回繰り返し、減圧乾燥することによって、球形トナーを得た。上記トナー粒子の形状係数(SF-1)を上述の方法で測定したところ、102であり、トナーが球形化されていることが確認された。また母粒子と同様の方法で粒径を測定したところ数平均粒子径は6. 91 μmであった。また10 μm以上の割合は10. 4個数%、收率は45%であり、容器壁などへの凝集塊の付着が見られるものの、

球形化トナーを調製することができた。また、蛍光X線測定によって求めた荷電制御剤の濃度は0.15%であった。

【0134】上記のようにして得られた球形化トナーを用いて実施例1と同様の方法で一成分現像剤を調製し、さらに同様の方法でトリボ測定を行ったところ、 $-24.7 \mu C/g$ であった。更に、この磁性トナーを一成分現像剤としてキヤノン製複写機GP211に投入し、画出しを行ったところ良好な画像が得られた。

【0135】[実施例9] 実施例8で軟化剤として用いたトルエンの量が350質量部であったのを200質量部に、さらにトナー母粒子の分散液を調製する際に、ポリビニルアルコールを溶解した溶液がメタノールであったのをエタノールに変えた以外は同様の方法で球形トナーを得た。このトナーの形状係数(SF-1)は105であり、トナーが球形であることが確認された。このトナーの数平均粒子径を前述の方法で測定したところ $6.31 \mu m$ であった。また $10 \mu m$ 以上の割合は10.3個数%、収率は50%であり、容器壁などへの凝集塊の付着が見られるものの、球形化トナーを調製することができた。また、蛍光X線測定によって求めた荷電制御剤の濃度は0.17%であった。

【0136】上記のようにして得られた球形化トナー粒子を用いて実施例1と同様の方法で磁性トナーを調製し、さらに同様の方法でトリボ測定を行ったところ、 $-23.9 \mu C/g$ であった。更に、この磁性トナーを一成分現像剤としてキヤノン製複写機GP211に投入し、画出しを行ったところ良好な画像が得られた。

【0137】[実施例10] 実施例8で軟化剤として用いたトルエンの量が350質量部であったのを100質量部に、さらにトナー母粒子の分散液を調製する際に、水が1300質量部であったのを1400質量部に、ポリビニルアルコールを溶解した溶液がメタノール150質量部であったのをn-ブロパノール100質量部に変えた以外は同様の方法で球形トナーを得た。このトナーの形状係数(SF-1)は104であり、トナーが球形であることが確認された。このトナーの数平均粒子径を前述の方法で測定したところ $6.47 \mu m$ であった。また $10 \mu m$ 以上の割合は10.7個数%、収率は65%であり、容器壁などへの凝集塊の付着が若干見られるものの、球形化トナーを調製することができた。また、蛍光X線測定によって求めた荷電制御剤の濃度は0.20%であった。

【0138】上記のようにして得られた球形化トナー粒子を用いて実施例1と同様の方法で磁性トナーを調製し、さらに同様の方法でトリボ測定を行ったところ、 $-24.3 \mu C/g$ であった。更に、この磁性トナーを一成分現像剤としてキヤノン製複写機GP211に投入し、画出しを行ったところ良好な画像が得られた。

【0139】[実施例11] 実施例1で軟化剤として用

いたトルエンの量が350質量部であったのを5質量部にした以外は同様の方法で球形化トナーを調製した。このトナーの形状係数(SF-1)は110であり、他の実施例に比べやや球形度は低いものの、球形であることが確認された。このトナーの数平均粒子径を前述の方法で測定したところ $6.55 \mu m$ であった。また $10 \mu m$ 以上の割合は3.1個数%、収率は75%であり、容器壁などへの凝集塊の付着はほとんどみられなかった。また、蛍光X線測定によって求めた荷電制御剤の濃度は0.28%であった。

【0140】上記のようにして得られた球形化トナー粒子を用いて実施例1と同様の方法で磁性トナーを調製し、さらに同様の方法でトリボ測定を行ったところ、 $-24.7 \mu C/g$ であった。更に、この磁性トナーを一成分現像剤としてキヤノン製複写機GP211に投入し、画出しを行ったところ良好な画像が得られた。

【0141】[実施例12] 実施例1でトルエンを溶解する溶液として用いたメタノールの量が100質量部であったのを510質量部に、軟化剤50質量部を70質量部に変えた以外は同様の方法で球形トナーを調製した。このトナーの形状係数(SF-1)は104であり、トナーが球形であることが確認された。このトナーの数平均粒子径を前述の方法で測定したところ $6.78 \mu m$ であった。また $10 \mu m$ 以上の割合は2.4個数%、収率は62%であり、容器壁などへの凝集塊の付着が若干見られるものの、球形化トナーを調製することができた。また、蛍光X線測定によって求めた荷電制御剤の濃度は0.26%であった。

【0142】上記のようにして得られた球形化トナー粒子を用いて実施例1と同様の方法で磁性トナーを調製し、さらに同様の方法でトリボ測定を行ったところ、 $-25.6 \mu C/g$ であった。更に、この磁性トナーを一成分現像剤としてキヤノン製複写機GP211に投入し、画出しを行ったところ良好な画像が得られた。

【0143】[実施例13] 実施例1でトルエンを溶解する溶液として用いたメタノールの量が100質量部であったのを230質量部にした以外は同様の方法で球形トナーを調製した。このトナーの形状係数(SF-1)は109であり、トナーが球形であることが確認された。このトナーの数平均粒子径を前述の方法で測定したところ $6.89 \mu m$ であった。また $10 \mu m$ 以上の割合は2.0個数%、収率は55%であり、容器壁などへの凝集塊の付着が若干見られるものの、球形化トナーを調製することができた。また、蛍光X線測定によって求めた荷電制御剤の濃度は0.27%であった。

【0144】上記のようにして得られた球形化トナー粒子を用いて実施例1と同様の方法で磁性トナーを調製し、さらに同様の方法でトリボ測定を行ったところ、 $-24.8 \mu C/g$ であった。更に、この磁性トナーを一成分現像剤としてキヤノン製複写機GP211に投入

し、画出しを行ったところ良好な画像が得られた。

【0145】[実施例14] 実施例1でトルエンを溶解する溶液として用いたメタノールの量が100質量部であったのを6質量部にした以外は同様の方法で、球形トナーを調製した。このトナーの形状係数(SF-1)は1.15であり、他の実施例に比べて球形度はやや劣っていた。これは、メタノールが少ないために、軟化剤と水との混ざりが悪く、軟化剤が効率良くトナーへ吸収されないためであると考えられる。このトナーの数平均粒子径を前述の方法で測定したところ、7.41μmであった。また10μm以上の割合は15.4個数%、収率は34%であり、球形工程初期において、軟化剤の混合性がわるく、若干反応系上部に分離していたこともあり、容器壁などへの凝集塊の付着が他の実施例に比べやや多く、収率も低いものとなつた。また、蛍光X線測定によって求めた荷電制御剤の濃度は0.26%であった。

【0146】上記のようにして得られた球形化トナー粒子を用いて実施例1と同様の方法で磁性トナーを調製し、さらに同様の方法でトリボ測定を行ったところ、-23.1μC/gであった。更に、この磁性トナーを一成分現像剤としてキヤノン製複写機GP211に投入し、画出しを行ったところ良好な画像が得られた。

【0147】[比較例1] 実施例1でトルエンを溶解する溶剤としてメタノールを用いたのを、全く用いず、トルエンのみをトナーの分散液に投入することにより、トナーの球形化を試みた。しかし、トルエンを投入しても、トルエンはなかなか水中に混合せずに反応系上部に

分離していたために、分散されたトナー母粒子がトルエン中に抽出されるような形で大きな凝集塊を形成し、攪拌終了後には、反応槽下部にほとんどのトナー母粒子が沈殿凝集してしまつた。

【0148】反応液中に残ったトナーを濾過・回収し、水洗浄・濾過を5回繰り返し目的のトナーを得た。このトナーの形状係数(SF-1)は1.30であり、トナーは効果的に球形化されてはいなかつた。このトナーの数平均粒子径を前述の方法で測定したところ2.33μm、また10μm以上の割合は2.7個数%であり、粒子径の小さなトナー母粒子だけがかろうじて凝集せずに回収されたことが推測された。さらに収率は10.3%でありほとんどのトナー母粒子が凝集沈殿してしまつたことが確認された。また、蛍光X線測定によって求めた荷電制御剤の濃度は0.16%であった。

【0149】上記のようにして得られた球形化トナー粒子を用いて実施例1と同様の方法で磁性トナーを調製し、さらに同様の方法でトリボ測定を行ったところ、-28.9μC/gであった。更に、この磁性トナーを一成分現像剤としてキヤノン製複写機GP211に投入し、画出しを行ったところ、粒子径が小さなためか、カブリ抑制が悪く画質的には劣っていた。

【0150】上記実施例と比較例の球形化処理の处方量を表1に、处方割合と評価を表2にまとめて示す。

#### 【0151】

#### 【表1】

トナー母粒子	トナー	处方量(質量部)				
		界面活性剤	分散剤	軟化剤	アルコール	水
実施例1	1	210	40	1	50	100
実施例2	1	210	40	0	50	100
実施例3	2	250	45	0.5	60	120
実施例4	3	276※1	-	13.3※2	50	70
実施例5	1	300	40	1	50	100
実施例6	1	340	40	1	50	100
実施例7	1	210	1	1	50	100
実施例8	4	210	40	1	350	150 (100)※4
実施例9	4	210	40	1	200	150 (100)※4
実施例10	4	210	40	1	100	100 (100)※4
実施例11	1	210	40	1	5	100
実施例12	1	210	40	1	70	510
実施例13	1	210	40	1	50	230
実施例14	1	210	40	1	50	6
比較例1	1	210	40	1	50	0
						1500

※1：トナー母粒子3の製造の際に使用したスチレン、n-ブチルアクリレート、フタロシニアン顔料、スチレン-メタクリル酸共重合体、ジーテルテープチルサリチル酸のクロム錯体の合計質量部

※2：トナー母粒子3の製造の際に使用した、Na<sub>3</sub>P

O<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub>の合計質量部

※3：トナー母粒子3の製造の際に使用した、水の質量部

※4：カッコ外はポリビニルアルコールを溶解するのに用いたアルコールの質量部。カッコ内は軟化剤を溶解す

るのに用いたアルコールの質量部。

## 【0152】

【表2】

	处方割合(質量%)					評価項目					
	トナー	界面活性剤	分散剤	軟化剤	アルコール	粒径	10μm以上 (個数%)	収率(%)	SF-1	トリガ (μC/g)	荷電制御剤 濃度(%)
実施例 1	14.00	2.67	0.07	3.33	6.67	6.51	1.4	95	102	25.4	0.28
実施例 2	14.00	2.67	0.00	3.33	6.67	6.88	10.5	70	104	20.18	0.25
実施例 3	16.67	3.00	0.03	4.00	8.00	6.41	2.1	82	101	24.7	0.14
実施例 4						5.52	1.2	89	104	24.6	0.64
実施例 5	53.33	2.67	0.07	3.33	6.67	6.87	10.4	59	101	26.1	0.27
実施例 6	22.67	2.67	0.07	3.33	6.67	6.44	9.8	61	108	21.1	0.11
実施例 7	14.00	0.07	0.07	3.33	6.67	6.71	9.9	67	107	20.4	0.08
実施例 8	14.00	2.67	0.07	23.33	10.00	6.91	10.4	45	103	24.7	0.15
実施例 9	14.00	2.67	0.07	13.33	10.00	6.31	10.3	50	105	23.9	0.17
実施例 10	14.00	2.67	0.07	6.67	6.67	6.47	10.7	65	104	24.3	0.20
実施例 11	14.00	2.67	0.07	0.33	6.67	6.55	3.1	75	110	24.7	0.28
実施例 12	14.00	2.67	0.07	4.67	34.00	6.78	2.4	62	104	25.8	0.26
実施例 13	14.00	2.67	0.07	3.33	16.33	6.89	2.0	66	108	24.8	0.27
実施例 14	14.00	2.67	0.07	3.33	0.40	7.41	15.4	34	115	23.1	0.26
比較例 1	14.00	2.67	0.07	3.33	0.00	2.38	2.7	10.3	130	28.8	0.16

## 【0153】

【発明の効果】本発明のトナーの製造方法を用いることによって、トナーに含有される樹脂成分の種類に限定さ

れることなく、トナー粒子を球形化することができる。しかもトナー母粒子の粒度分布を損なうことなく、粗大粒子の発生もないことが確認された。